






Lubricant base oil having improved oxidative stability**Publication number:** JP2003517495T**Publication date:** 2003-05-27**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C10G2/00; C10G45/58; C10G71/00; C10M105/04;
C10N20/00; C10N20/02; C10N20/04; C10N30/02;
C10N30/10; C10N70/00; C10G2/00; C10G45/58;
C10G71/00; C10M105/00; (IPC1-7): C10M105/04;
C10G45/58; C10G71/00; C10N20/00; C10N20/02;
C10N20/04; C10N30/02; C10N30/10; C10N70/00

- european: C10G2/00B; C10G45/58

Application number: JP20000563742T 19990730**Priority number(s):** US19980130523 19980804; WO1999US17264
19990730**Also published as:**

 WO0008115 (A1)
 EP1102827 (A1)
 US6008164 (A1)
 EP1102827 (A0)
 CA2337833 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2003517495T

Abstract of corresponding document: **US6008164**

The instant invention is directed to a method for producing a lubricating base stock having a preselected oxidative stability comprising the steps of: (a) separating, into a plurality of fractions based on molecular shape, a hydroisomerized hydrocarbon wax, (b) collecting the fractions of step (a) which have the preselected oxidative stability for use as a lubricating base stock, wherein the fractions to be collected are determined by measuring the oxidative stability of each of said fractions of said plurality of fractions to determine which fractions have said preselected oxidative stability. The invention is also directed to an improved lubricating base oil and a formulated lubricating composition using said lubricating base oil.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is prepared from the Fischer Tropsch wax and has the improved oxidation stability. And are lubricant base oil which comes to contain the mixture of branching-like paraffin, and it comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, Lubricant base oil to which it is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and this branching-like paraffin is moreover further characterized by the free carbon characteristic of this branching-like paraffin being about 3 at least including alkyl branching to four pieces.

[Claim 2] It is an approach for manufacturing the lubrication base oil which has the improved oxidation stability from the Fischer Tropsch wax. It is the process which generates the constituent which separates 700 degree-F+ fraction of the Fischer Tropsch wax by which (a) hydrogen isomerization was carried out, and comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, The process whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including alkyl branching to four pieces, The above-mentioned approach of coming to contain the process which collects these constituents of a process (a) in order to use it as (b) lubricant base oil.

[Claim 3] It is the blended lubrication constituent which comes to contain main quantity of base oil. This base oil The fraction which contains the mixture of branching-like paraffin among the fractions of 700 degree-F+ fraction of the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out is contained substantially. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, The lubrication constituent whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including alkyl branching to four pieces.

[Claim 4] Lubricant base oil according to claim 1 said whose alkyl branching is methyl branching.

[Claim 5] Lubricant base oil according to claim 1 which has the oxidation stability for about 20 minutes at least when it measures at 170 degrees C by HPDSC.

[Claim 6] Lubricant base oil according to claim 1 which has about 120 viscosity index at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

Field of invention This invention points to the approach for manufacturing the lubricant base oil of the high quality which has the outstanding oxidation stability and the outstanding high viscosity index.

[0002]

Background of invention The effectiveness of an automobile engine increased [that a fuel should be saved] remarkably in recent years that the requirements on the authorization by law about the fuel consumption of an automobile and regulation should be observed. In this way, the requirements on the activity to engine lubricant became still severer as a result of the buildup of effectiveness. In order to acquire higher effectiveness, while general more high engine temperature is needed, it is because higher bearing pressure is needed with the activity of a higher compression ratio. Since the requirements on an activity were becoming still severer, the lubricant manufacturer had to stop thus, having to offer outstanding lubricant. Furthermore, such an inclination continues and it is thought that a future still severer operating grade will be enacted by the engine manufacturer. Generally the API "SH" grade is used to current and the passenger-car motor oil for gasoline engines. As for this grade, the requirements on the activity of lubricant are strengthened remarkably. Therefore, the lubricant which has outstanding performance characteristics is needed succeedingly.

[0003]

One of the performance characteristics with the largest importance is a viscosity index (VI). This means how much the viscosity of lubricant changes depending on temperature. The lubricant which has high VI has comparatively little viscous change accompanying the increment in temperature compared with the lubricant which has at least more low VI. Since it is a desirable property that viscosity is held at higher temperature, the high thing of a viscosity index is desirable. selection with RUBU base oil suitable for the viscosity which should be satisfied -- or it may be obtained by the activity of VI improver which is generally the amount polymer of macromolecules.

[0004]

However, the range of VI property of making it changing by using these improvers, and getting is restricted. It is because the service life of the lubricant containing the improver of a large quantity may be restricted since cost not only starts, but an improver will tend to receive degradation at the time of an activity if the improver of a large quantity is used. This means that it is desirable to improve VI of base oil.

[0005]

Although it is shown clearly that the synthetic lubricant generated by the polymerization of an olefin under existence of a specific catalyst has outstanding VI value, costs start that the conventional synthesis procedure generates such synthetic lubricant, and an expensive start raw material is usually needed. Therefore, it is necessary to manufacture the lubricant of high VI which can be generated by the technique of ****ing in that by which current utilization is carried out in the petroleum refinery from a mineral oil stock.

[0006]

the lubricant prepared by hydrogen isomerization of the Fischer Tropsch wax by old research is equivalent to the poly alpha olefin (PAO) except for low-temperature-performance ability and base oil oxidation stability -- it is carrying out thing becoming clear. Therefore, the oxidation stability of the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out is increased, and the method of manufacturing the lubricant which moreover has a high viscosity index (VI) is needed.

[0007]

Outline of invention This invention points to the approach for manufacturing the lubrication base oil which has the preselected oxidation stability. In this approach Process which divides into two or more fractions the hydrocarbon wax by which (a) hydrogen isomerization was carried out based on molecular shape In order to use it as (b) lubrication base oil, the process which collects the fractions which have the oxidation stability beforehand chosen among the fractions of a process (a) is included. The decision of the fraction which should be collected here measures the oxidation stability of each above-mentioned fraction of two or more above-mentioned fractions, and is performed by determining which fraction is a fraction which has the above-mentioned preselected oxidation stability.

[0008]

More, this invention is prepared by the detail from a hydrocarbon wax, and it has the improved oxidation stability in it. And are lubricant base oil which comes to contain the mixture of branching-like paraffin, and it comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, It is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and this branching-like paraffin points to the above-mentioned lubricant base oil to which the free carbon characteristic of this branching-like paraffin is moreover characterized by being about 3 at least further including alkyl branching to four pieces.

[0009]

This invention is an approach for manufacturing the lubrication base oil which has the improved oxidation stability again from a hydrocarbon wax. It is the process which generates the fraction which separates the lubrication fraction of the hydrocarbon wax by which (a) hydrogen isomerization was carried out based on molecular shape, and comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, The process whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including methyl branching to four pieces, In order to use it as (b) lubricant base oil, it points to the above-mentioned approach of coming to contain the process which collects these fractions of a process (a).

[0010]

This invention is a blended lubrication constituent which comes to contain main quantity of base oil further. This base oil contains substantially the classified hydrogen isomerization hydrocarbon wax containing the mixture of branching-like paraffin. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, about 280 - about 562 molecular weight, It is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and, moreover, this branching-like paraffin points to the above-mentioned lubrication constituent whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin is about 3 at least further including alkyl branching to four pieces.

[0011]

Detailed description The preselected oxidation stability may be the oxidation stability of arbitration which this contractor desires as a property of lubrication base oil, when using it in this description. For example, the preselected oxidation stability may be higher than the oxidation stability of a hydrogen isomerization wax, and may be low. Desirable more high oxidation stability will be searched for. The preselected oxidation stability may be equivalent to the oxidation stability of specific PAO which wants this contractor to replace with the base oil for manufacture. Moreover, you may be oxidation stability lower than the stability of a hydrogen isomerization wax, and, probably, it will be useful for the application which is not expected high oxidation stability in this case. In addition, this contractor may also have the case which only desires to manufacture the lubrication base oil which has oxidation stability higher than the hydrogen isomerization wax of a basis. In such a case, only this contractor investigates the oxidation stability of two or more fractions, collects the fractions which show the maximum oxidation stability in a fraction, and can discard a front fraction, a back fraction or a front, and a back fraction. Therefore, if this contractor desires preselected oxidation stability, you may be anything and some of two or more fractions may be contained.

[0012]

In this invention, applicants identified the fraction which has the property that the improved oxidation stability should be had and mentioned especially. This is an unexpected thing and is not known until now. It is because linear relation was expected about oxidation stability over the whole fraction.

[0013]

Applicants found out that the specific branching-like hydrocarbon mixture which has the degree of branching which gives the oxidation stability substantially improved by the carbonaceous feedstock by

which hydrogenation conversion was carried out existed. In this invention, the product improved substantially is obtained from the lubrication fraction or 700 degree-F+ fraction of the classified hydrogen isomerization hydrocarbon wax, especially the Fischer Tropsch wax. The mixture of branching-like paraffin is contained in hydrocarbon mixture about 90% at least. Probably, the mixture of branching-like paraffin is most preferably contained in the product about 99% about 95% at least. The mixture of branching-like paraffin has the molecular weight of about 280 - about 562 range, and boils it within the limits of about 700 degrees F - about 950 degrees F preferably about 650 degrees F - about 1050 degrees F. A product has about 120 VI at least. Preferably, branching is methyl branching. Paraffin mixture is equipped with a characteristic viscosity index and oxidation stability available as lubricant base oil. Thereby, the oxidation stability ability which is equal to PAO base oil is obtained. Preferably, probably, the paraffin containing the mixture of branching-like paraffin has the pendant carbon number of four or less pieces on the average. A pendant carbon number is defined as the number of the alkyl groups on epsilon(+) carbon of a chain. Therefore, probably, pendant carbon exists on the chain which is in the location of epsilon (+) at least from the end of a chain.

[0014]

Therefore, the base oil to which profitability is transposed more as easily [it is high and] as PAO base oil is obtained by this invention.

[0015]

Applicants found out that the oxidation stability of the component of the lubrication fraction of the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out is not the same, either, and that it was not continuous, either to the unexpected thing. The maximum which has the oxidation stability which was excellent not right [that] exists.

[0016]

In this invention, the approach for manufacturing the product of a publication in this description may be the approach of arbitration that the product which has the degree of branching of the request currently indicated in this description is obtained, by separating the lubrication fraction of the hydrocarbon wax by which hydrogen isomerization was carried out. For example, the thermal diffusion separation technique can be used for this contractor to whom separation is performed based on molecular shape with other well-known separation technique.

[0017]

In a thermal diffusion method, it dissociates so that normal paraffin may get off first and paraffin with most branching may escape the mixture of the hydrocarbon covering [probably] branch-like paraffin from normal paraffin at the end. The degree of branching becomes large, so that a port becomes high. Paraffin with most branching will predict this contractor that the minimum oxidation stability is shown. A synthetic molecule like PAO has the minimum branching, and is used as lubricant base oil. Applicants found out that this was not data. When a hydroperoxide blocks other reactant hydrogen and the capacity to react, through steric hindrance, applicants think that specific branching level or branching mixture can reduce oxidation level. However, it does not desire to be restrained by this idea. Therefore, random branching which increases the reactivity of the third class hydrogen under an oxidation environment is offset. This is an unexpected thing and is not known until now. Therefore, applicants manufactured the Fischer Tropsch lubricant base oil which has the viscosity index and oxidation stability which were excellent as compared with the Fischer Tropsch base oil used until now by separating 700 degree-F+ fraction and obtaining the product of a publication in this description.

[0018]

Although the above-mentioned explanation relates to the Fischer Tropsch wax, probably, this contractor understands that other hydrogen isomerization waxes can be used for the approach of this invention.

[0019]

The hydrogen isomerization wax which can be used for this invention may originate in the supply source of some arbitration including a petroleum raffinate. The synthetic wax obtained from Fischer-Tropsch process may be used, and the wax collected from the solvent dewaxing of the conventional hydrocarbon oil or self-cooling dewaxing may be used, or the mixture of these waxes may be used. It is also possible to use the wax (usually called slack wax) obtained by dewaxing the conventional hydrocarbon oil. It being the need is only processing a wax according to this invention so that the constituent which has the property of a publication in this description may be obtained.

[0020]

although it is also possible to perform hydrogen isomerization of a wax by the approach of the conventional

technique -- typical -- hydrogenation -- public funds -- a group component -- usually -- the -- the [IV group or] -- hydrogen isomerization is performed using the catalyst containing a VIII group's metals or those mixture. this reaction -- the temperature of about 500-750 degrees F (preferably 500-700 degrees F), the pressure of 500 - 3000psiH₂ (preferably 500 - 1500psiH₂), and the hydrogen quantity of gas flow of 1000 - 10,000 SCF/bbl -- and it is preferably carried out 0.1 to 10 v/v/hr on condition that the space velocity of the range of 0.5 - 2 v/v/hr. the desirable catalyst for preparing the Fischer Tropsch wax which can be used for this invention in this invention -- a cobalt catalyst -- they are cobalt / rhenium catalyst preferably. Preferably, the Fischer Tropsch wax will be prepared in the slurry reactor using these catalysts. The publication clear in reference is made about such a catalyst. In addition, the catalyst used for hydrogen isomerization is cobalt-molybdenum preferably supported on amorphous support like silica-alumina support. Also about such a catalyst, it is common knowledge by the publication in reference.

[0021]

After hydrogen isomerization, an isomerization object may be hydrogenated in order to remove a part for stabilization of an oil, and residual aromatic series. Next, the obtained product can be classified to a lubricant cut and a fuel cut. Typically, the lubricant cut will be boiled in about 625 degrees F - 700 degrees F or more. A lubricant fraction or a cut is used by this invention, and this is called a hydrogen isomerization hydrocarbon wax. In the case of the Fischer Tropsch wax, 700 degree-F+ fraction will be used typically.

[0022]

In case it classifies in the approach of this invention, the degree of branching of a desired product can be easily measured using the well-known NMR method to this contractor. for example, the case where thermal diffusion is chosen -- thermal diffusion -- it can be determined by carrying out the monitor of the distillate from each port of a column from which port a desired product is obtained. Therefore, a desired product is recoverable from a required port. In addition, the oxidation stability of a product can be determined as this contractor for measuring an oxidation induction period using the approach of well-known arbitration.

[0023]

The fraction collected after molecular shape separation may be given to the further processing by request. For example, it is also possible to dewax a fraction and to obtain completion RUBU.

[0024]

The free carbon characteristic (FCI) of isoparaffin base oil can be determined as follows. First, ¹³C Using NMR (400MHz), the percent of the methylene group in an isoparaffin sample is measured, the obtained percent is multiplied by the calculated value of the average carbon number of the sample for which it asked by the ASTM examining method 2502, and, subsequently this is divided by 100.

[0025]

FCI is ¹³C which uses a 400MHz spectrometer further. Based on NMR analysis, it is explained as follows. The normal paraffin which has a larger carbon number than C₉ all has only five nonequivalence NMR absorption corresponding to the methylene (respectively beta, gamma, and delta) of the 2nd place, the 3rd place, and the 4th place, and the carbon atom (epsilon) which has a common chemical shift along with a principal chain except [the] from end methyl carbon (alpha) and a molecule end. The reinforcement of alpha, beta, gamma, and delta is equal, and it depends for the reinforcement of epsilon on the die length of a molecule. Similarly, the side shoot on the principal chain of ISO-paraffin has a characteristic chemical shift, and produces a characteristic shift by existence of a side chain with the third class carbon like the fixed part on a principal chain (branching point). Furthermore, in order to influence the chemistry part of less than three carbon by this branching point, a characteristic chemical shift (alpha', beta', and gamma') is produced.

[0026]

In this case, FCI is ¹³C of base oil so that it may be calculated from the ASTM method 2502. It is the value which divided the percent of epsilon methylene called for from the total carbon kind in an NMR spectrum by 100.

[0027]

Fischer who can get the base oil of this invention by dissociating, and fatty tuna -- a bushing RUBU fraction is a fraction prepared by the conventional technique. Preferably, 700-degree-F fraction will be separated.

[0028]

The lubrication base oil which is guided from the Fischer Tropsch wax and contains the mixture of branching-like paraffin is contained in the lubricating oil of this invention in a main amount. This branching-like paraffin is paraffin which has the chain length of abbreviation C₂₀ - abbreviation C₄₀, about 280 to 562 molecular weight, and about 650 degrees F - about 1050 degrees F boiling range, and, moreover, the free carbon characteristic of this branching-like paraffin of this branching-like paraffin is about 3 at least

further including alkyl branching to four pieces. In addition, probably, other additives of common knowledge to this contractor are contained in the lubrication compound by sub****.

[0029]

When using it in this description, and, as for vocabulary called main amounts, a constituent has main quantity of the specific matter, the amount shall mean exceeding 50% of the weight of a constituent. Sub**** is less than 50% of a constituent.

[0030]

The additive used in a lubrication compound is matter which gives a property required for a compound. As a type of an additive, a viscosity improver, other VI improvers, a dispersant, an antioxidant, a corrosion inhibitor, detergent, non-ash content powder, a pour point depressant, an antifriction agent, a friction regulator, etc. are mentioned.

[0031]

It means containing containing substantially about 50% at least.

[0032]

The following examples do not only add a limit at all for the purpose of instantiation.

[0033]

Example 1 The sample of the Fischer Tropsch wax was given to hydrogen isomerization under sufficient hydrogen conversion condition to change 700 degree-F+ wax into the fuel for liquefied transportation of high quality 50%. Next, solvent dewaxing of the obtained 700 degree-F+ matter was classified and carried out to 700-950 degrees F. Then, thermal diffusion classified lubricant to the cut. In this example, ten thermal diffusion cuts were obtained in ports 1-10 (P1-P10). In order to investigate oxidation stability, the high voltage differential scanning calorimetry (HPDSC) was used, and assessment of a feedstock and a cut was performed. The stability of a cut was not the same and maximum was shown within the limits of the cut obtained from the port of P4-P7. The P4 - P7 cut was what has the degree of branching of a publication in this description. When it measured using an oxidation induction period (OIT), the thermal diffusion cut obtained from ports P1, P2, P3, P8, P9, and P10 has remarkable low oxidation stability, and was not meeting the desired degree-of-branching criterion.

[0034]

Moreover, the lubricant 700-950 degree-F stream was divided into the narrow cut, and the 1515 conventional distillation also estimated this using HPDSC. OIT of a distillation cut did not show at all the inclination which suggests that a useful distillation temperature or the useful boiling point exists, therefore that molecular weight-dependence exists to the improved oxidation stability. Therefore, when isolating the outstanding specific cut, the separation technique like distillation is not effective.

[0035]

HPDSC is a calorimetry, can measure a lubricant base oil cut using this, and can determine an induction period. OIT is measured per part to the experiment conducted by isothermal. These experiments were conducted among 190 degrees C - 210 degrees C. Each cut or a lubricant base oil sample was blended with the amine anti-oxidant of a constant rate with which controlling oxidization is known. The time amount of the part unit in which an amine antioxidant is consumed is reflected in the induction period measured. It depends for the rate at which an amine antioxidant is consumed on the relative oxidizability of the fluid in which it is dissolved. The hydrocarbon which oxidizes easily produces the hydroperoxide and other oxidation products of a high level. An amine anti-oxidant catches the radical guided from these components, and prevents initiation of an autocatalyzed reaction until an amine is consumed. An amine antioxidant is consumed quickly and OIT becomes short, so that a fluid tends to oxidize. Therefore, the thermal diffusion cut which has long OIT has larger oxidation stability.

[0036]

Each sample of an example 1 was blended with the dioctyl diphenylamine anti-oxidant of a constant rate. In any case, the concentration of an antioxidant was 0.5wt(s)% on the basis of base oil. In the bottom of O2 of 200psi(s), and fixed temperature, the sample was evaluated in the open aluminum pan, and stability was measured by the oxidation induction period (OIT) of a part unit. The lubricant thermal diffusion cut is so stable that OIT of a cut is long in constant temperature. 170 degrees C and 180 degrees C estimated each thermal diffusion cut. Relative stability is searched for by comparing OIT in constant temperature. The stability of a cut was not the same, among ports 2-6, showed buildup and decreased regularly after that.

[0037]

The result is shown in a table 1.

[0038]

[A table 1]

ポート番号	HPDSC等温、℃	酸化誘導時間 (分)
1	170	21.0
1	180	14.4
2	170	32.4
2	180	14.8
3	170	25.2
3	180	15.1
4	170	37.4
4	180	20.7
5	170	34.6
5	180	19.0
6	170	32.8
6	180	16.0
7	170	25.1
7	180	13.3
8	170	16.4
8	180	10.1
9	170	15.6
9	180	10.0
10	170	15.3
10	180	10.5

[0039]

Thermal diffusion of the sample of the hydrogen isomerization Fischer Tropsch wax of an example 1 was carried out, and it was analyzed. The result is shown in a table 2.

[0040]

[A table 2]

ポート#	P3	P5	P7	P9
全アタッチメント	3.46	3.14	4.19	3.59
C-4～C-22に対するアタッチメント	1.48	1.54	1.86	1.62
メチルアタッチメント	2.36	2.21	2.8	2.35
メチルよりも長いアタッチメント	1.1	0.93	1.39	1.64
自由炭素指数	3.99	3	2.96	2.35
末端炭素の数	0.61	0.4	0.74	0.9
ペンダント炭素の数	2.94	3.19	4.58	4.9
アタッチメントの平均長	1.11	1	1.1	1.4
P=ポート				

[0041]

The result shows the property of a cut.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

[Procedure amendment] The decodement presentation document of the 34th article amendment of Patent Cooperation Treaty

[Filing Date] July 11, Heisei 12 (2000. 7.11)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[The content of amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] It is prepared from the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out. It is lubricant base oil which has the improved oxidation stability and comes to contain the mixture of branching-like paraffin. It comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin It is paraffin which has the chain length of C20-C40, about 280 to 562 molecular weight, and a 650 degrees F - 1050 degrees F (343-566 degrees C) boiling range. Furthermore, lubricant base oil to which this branching-like paraffin is moreover characterized by the free carbon characteristic of this branching-like paraffin being about 3 at least including alkyl branching to four pieces.

[Claim 2] It is an approach for manufacturing the lubrication base oil which has the improved oxidation stability from the Fischer Tropsch wax,

(a) It is the process which generates the constituent which separates 700 degree-F+ (371degree-C+) fraction of the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out, and comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%, and this branching-like paraffin is C20-C40.

The process whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has a boiling range (***** chain length, about 280 - about 562 molecular weight, and 650 degrees F - 1050 degrees F (343-566 degrees C)), and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including alkyl branching to four pieces,

(b) The process which collects these constituents of a process (a) in order to use it as lubricant base oil, The above-mentioned approach of becoming by *****.

[Claim 3] It is the blended lubrication constituent which comes to contain the base oil of a fault moiety. This base oil The fraction which contains the mixture of branching-like paraffin among the fractions of 700 degree-F+ (371degree-C+) fraction of the Fischer Tropsch wax by which hydrogen isomerization was carried out is contained substantially. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, the molecular weight of 280-562, The lubrication constituent whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has a 650 degrees F - 1050 degrees F (343-566 degrees C) boiling range, and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including alkyl branching to four pieces.

[Claim 4] Lubricant base oil according to claim 1 said whose alkyl branching is methyl branching.

[Claim 5] Lubricant base oil according to claim 1 which has the oxidation stability for 20 minutes at least when it measures at 170 degrees C by HPDSC.

[Claim 6] Lubricant base oil according to claim 1 which has the viscosity index of at least 120.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0008

[Method of Amendment] Modification

[The content of amendment]

[0008]

More, this invention is prepared by the detail from a hydrocarbon wax, and it has the improved oxidation stability in it. And are lubricant base oil which comes to contain the mixture of branching-like paraffin, and it comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of abbreviation C20 - abbreviation C40, the molecular weight of 280-562, It is paraffin which has about 650 degrees F - about 1050 degrees F (343-566 degrees C) boiling range. Furthermore, this branching-like paraffin points to the above-mentioned lubricant base oil to which the free carbon characteristic of this branching-like paraffin is moreover characterized by being about 3 at least including alkyl branching to four pieces.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0009

[Method of Amendment] Modification

[The content of amendment]

[0009]

This invention is an approach for manufacturing the lubrication base oil which has the improved oxidation stability again from a hydrocarbon wax,

(a) It is the process which generates the fraction which separates the lubrication fraction of the hydrocarbon wax by which hydrogen isomerization was carried out based on molecular shape, and comes to contain the mixture of branching-like paraffin at least 90%. This branching-like paraffin The chain length of C20-C40, the molecular weight of 280-562, The process whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin it is paraffin which has a 650 degrees F - 1050 degrees F (343-566 degrees C) boiling range, and this branching-like paraffin is moreover about 3 at least further including methyl branching to four pieces, (b) The process which collects these fractions of a process (a) in order to use it as lubricant base oil, It points to the above-mentioned approach of becoming by *****.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0010

[Method of Amendment] Modification

[The content of amendment]

[0010]

This invention is a blended lubrication constituent which comes to contain main quantity of base oil further. This base oil contains substantially the classified hydrogen isomerization hydrocarbon wax containing the mixture of branching-like paraffin. This branching-like paraffin The chain length of C20-C40, the molecular weight of 280-562, It is paraffin which has a 650 degrees F - 1050 degrees F (343-566 degrees C) boiling range, and, moreover, this branching-like paraffin points to the above-mentioned lubrication constituent whose free carbon characteristic of this branching-like paraffin is about 3 at least further including alkyl branching to four pieces.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2003-517495
(P2003-517495A)

(43)公表日 平成15年5月27日(2003.5.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 1 0 M 105/04		C 1 0 M 105/04	4 H 1 0 4
C 1 0 G 45/58		C 1 0 G 45/58	
71/00		71/00	
// C 1 0 N 20:00		C 1 0 N 20:00	A Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-563742(P2000-563742)
(86)(22)出願日 平成11年7月30日(1999.7.30)
(85)翻訳文提出日 平成13年2月1日(2001.2.1)
(86)国際出願番号 PCT/US99/17264
(87)国際公開番号 WO00/008115
(87)国際公開日 平成12年2月17日(2000.2.17)
(31)優先権主張番号 09/130, 523
(32)優先日 平成10年8月4日(1998.8.4)
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, SG

(71)出願人 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
アメリカ合衆国, テキサス州 77253-3272, ヒューストン, ビー. オー. ボックス 3272
(72)発明者 アルドリッチ ハーベン スコット
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08801 アナンデル ダートマウス ロード 10
(74)代理人 弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改良された酸化安定性を有する潤滑剤基油

(57)【要約】

本発明は、予め選択された酸化安定性を有する潤滑基油を製造するための方法を指向するものである。この方法には、(a) 水素異性化された炭化水素ワックスを分子形状に基づいて複数の留分に分離する工程と、(b) 潤滑基油として使用するために工程(a)の留分のうちで予め選択された酸化安定性を有する留分を回収する工程とが含まれる。ここで回収すべき留分の決定は、上記の複数の留分のうちのそれぞれの上記留分の酸化安定性を測定して、どの留分が上記の予め選択された酸化安定性を有する留分であるかを決定することによって行われる。本発明はまた、改良された潤滑基油およびこの潤滑基油を用いて配合された潤滑組成物を指向するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィッシャー・トロプシュワックスから調製され、改良された酸化安定性を有し、かつ分枝状パラフィンの混合物を含んでなる潤滑剤基油であって、分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含有してなり、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3であることを特徴とする潤滑剤基油。

【請求項2】 改良された酸化安定性を有する潤滑基油をフィッシャー・トロプシュワックスから製造するための方法であって、

(a) 水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの700° F+留分を分離して分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含んでなる組成物を生成する工程であって、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、工程と、

(b) 潤滑剤基油として使用するために工程(a)の該組成物を回収する工程と、
を含んでなる上記方法。

【請求項3】 主要量の基油を含んでなる配合された潤滑組成物であって、該基油が、水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの700° F+留分の留分のうちで分枝状パラフィンの混合物を含む留分を実質的に含有し、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、潤滑組成物。

【請求項4】 前記アルキル分枝がメチル分枝である、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【請求項5】 HPDSCによって170℃で測定した場合、少なくとも約20分の酸化安定性を有する、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【請求項6】 少なくとも約120の粘度指数を有する、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【発明の詳細な説明】**【0001】****発明の分野**

本発明は、優れた酸化安定性および高い粘度指数を有する高品質の潤滑剤基油を製造するための方法を指向するものである。

【0002】**発明の背景**

近年、自動車エンジンの効率は、燃料を節約すべく、また自動車の燃料消費に関する法定上および規制上の要件を遵守すべく、著しく増大した。こうして効率が増大した結果、エンジン潤滑剤に対する使用上の要件は益々厳しいものになった。なぜなら、より高い効率を得るには、一般に、より高いエンジン温度が必要になるとともに、より高い圧縮比の使用に伴ってより高い軸受圧力が必要になるからである。このように使用上の要件が益々厳しくなってきたため、潤滑剤製造業者は、優れた潤滑剤を提供しなければならなくなった。更に、こうした傾向が持続し、そして将来、一層厳しい使用等級がエンジン製造業者によって制定されるであろうと思われる。現在、ガソリンエンジン用の乗用車モータ油に対して、API「SH」等級が一般に利用されている。この等級は、潤滑剤の使用上の要件が著しく強化されている。従って、優れた性能特性を有する潤滑剤が引き続き必要とされている。

【0003】

最も重要性の大きい性能特性の一つは、粘度指数（VI）である。これは潤滑剤の粘性が温度に依存してどの程度変化するかを表している。高いVIを有する潤滑剤は、少なくともより低いVIを有する潤滑剤と比べて、温度の増加に伴う粘性の変化が比較的少ない。より高い温度で粘性が保持されることは望ましい特性であるため、粘度指数は高いことが望ましい。満足すべき粘性は、ループ基油の好適な選択によってまたは一般に高分子量ポリマであるVI向上剤の使用によって得られる可能性がある。

【0004】

しかしながら、これらの向上剤を使用することによって変化させうるVI特性

の範囲は限られている。なぜなら、大量の向上剤を用いるとコストがかかるだけでなく、向上剤は使用時に劣化を受け易いため、大量の向上剤を含有している潤滑剤の有効寿命は制限される可能性があるからである。このことは基油のV Iを改良することが望ましいことを意味する。

【0005】

特定の触媒の存在下でオレフィンの重合によって生成された合成潤滑剤は優れたV I値を有することが明らかにされているが、こうした合成潤滑剤を従来の合成手順によって生成するには費用がかかり、通常、高価な出発原料が必要になる。従って、石油精製所で現在利用されているものに相応する手法によって生成しうる高いV Iの潤滑剤を鉱油ストックから製造する必要がある。

【0006】

これまでの研究により、フィッシャー・トロプシュワックスの水素異性化によって調製された潤滑剤は低温性能および基油酸化安定性を除いてポリアルファオレフィン(PAO)と同等であること判明している。従って、水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの酸化安定性を増大させ、しかも高い粘度指数(VI)を有する潤滑剤を製造することのできる方法が必要とされている。

【0007】

発明の概要

本発明は、予め選択された酸化安定性を有する潤滑基油を製造するための方法を指向するものである。この方法には、

(a) 水素異性化された炭化水素ワックスを分子形状に基づいて複数の留分に分離する工程と、

(b) 潤滑基油として使用するために工程(a)の留分のうちで予め選択された酸化安定性を有する留分を回収する工程とが含まれる。ここで回収すべき留分の決定は、上記の複数の留分のうちのそれぞれの上記留分の酸化安定性を測定して、どの留分が上記の予め選択された酸化安定性を有する留分であるかを決定することによって行われる。

【0008】

より詳細には、本発明は、炭化水素ワックスから調製され、改良された酸化安

定性を有し、かつ分枝状パラフィンの混合物を含んでなる潤滑剤基油であって、分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含有してなり、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3であることを特徴とする上記潤滑剤基油を指向するものである。

【0009】

本発明はまた、改良された酸化安定性を有する潤滑基油を炭化水素ワックスから製造するための方法であって、

(a) 水素異性化された炭化水素ワックスの潤滑留分を分子形状に基づいて分離して分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含んでなる留分を生成する工程であって、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのメチル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、工程と、

(b) 潤滑剤基油として使用するために工程(a)の該留分を回収する工程と、
を含んでなる上記方法を指向するものである。

【0010】

本発明は更に、主要量の基油を含んでなる配合された潤滑組成物であって、該基油が、分枝状パラフィンの混合物を含む分別された水素異性化炭化水素ワックスを実質的に含有し、該分枝状パラフィンが、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～約562の分子量、約650° F～約1050° Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、上記潤滑組成物を指向するものである。

【0011】

発明の詳細な説明

予め選択された酸化安定性とは、本明細書中で使用する場合、潤滑基油の性質として当業者が望む任意の酸化安定性であってよい。例えば、予め選択された酸化安定性は、水素異性化ワックスの酸化安定性よりも高くてもよいし低くてもよい。好ましくは、より高い酸化安定性が求められるであろう。予め選択された酸化安定性は、当業者が製造対象の基油と置き換えることを望む特定のPAOの酸化安定性に相当するものであってよい。また、水素異性化ワックスの安定性よりも低い酸化安定性であってもよく、この場合、高い酸化安定性が望まれない用途に有用であろう。このほかに、当業者は、もとの水素異性化ワックスよりも高い酸化安定性を有する潤滑基油を製造することを単に望むだけの場合もありうる。このような場合、当業者は、単に、複数の留分の酸化安定性を調べ、留分の中で最大の酸化安定性を示す留分を回収し、フロント留分、バック留分、またはフロントおよびバック留分を廃棄する場合もありうる。従って、予め選択された酸化安定性は、当業者が望むものであれば何であってもよく、複数の留分のいくつかが含まれている可能性もある。

【0012】

本発明において、出願人らは、改良された酸化安定性を有しかつ特筆すべき特性を有する留分を同定した。このことは予想外のことであり、今まで知られていなかったことである。なぜなら、留分全体にわたって酸化安定性について線形関係が期待されたからである。

【0013】

出願人らは、水素化変換された炭素質フィードストックに大幅に改良された酸化安定性を付与する分枝度を有している特定の分枝状炭化水素混合物が存在することを見いだした。本発明において、大幅に改良された生成物は、分別された水素異性化炭化水素ワックス、特に、フィッシャー・トロプシュワックスの潤滑留分または700°F+留分から得られる。炭化水素混合物には、分枝状パラフィンの混合物が少なくとも約90%含まれる。好ましくは、生成物には、分枝状パラフィンの混合物が少なくとも約95%、最も好ましくは約99%含まれるであろう。分枝状パラフィンの混合物は、約280～約562の範囲の分子量を有し、約650°F～約1050°F、好ましくは約700°F～約950°Fの範

囲内で沸騰する。生成物は、少なくとも約120のVIを有する。好ましくは、分枝はメチル分枝であるであろう。パラフィン混合物は潤滑剤基油として利用可能であり、また特徴的な粘度指数および酸化安定性を備えている。これにより、PAO基油に匹敵する酸化安定性能が得られる。好ましくは、分枝状パラフィンの混合物を含むパラフィンは、平均で4個以下のペンダント炭素数を有するであろう。ペンダント炭素数は、炭素鎖の ε (+) 炭素上のアルキル基の数として定義付けられる。従って、ペンダント炭素は、炭素鎖の末端から少なくとも ε (+) の位置にある炭素鎖上に存在するであろう。

【0014】

従って、本発明によって、より経済性が高くかつPAO基油と容易に置き換えられる基油が得られる。

【0015】

出願人らは、意外なことに、水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの潤滑留分の成分の酸化安定性が同一でもなく連続的なものでもないことを見いだした。そうではなく、優れた酸化安定性を有する極大が存在する。

【0016】

本発明において、本明細書中に記載の生成物を製造するための方法は、水素異性化された炭化水素ワックスの潤滑留分を分離することにより本明細書中に開示されている所望の分枝度を有する生成物が得られる任意の方法であってよい。例えば、分子形状に基づいて分離が行われる当業者に周知の他の分離手法と共に、熱拡散分離手法を利用することができる。

【0017】

熱拡散法では、ノルマルパラフィンから多分枝状パラフィンにわたる炭化水素の混合物は、ノルマルパラフィンが最初に逃れ、最も分枝の多いパラフィンが最後に逃れるように、分離される。ポートが高くなるほど、分枝度が大きくなる。当業者は、最も分枝の多いパラフィンが最小の酸化安定性を示すと予測するであろう。PAOのような合成分子は最小の分枝を有し、潤滑剤基油として使用される。出願人らは、このことが事実ではないことを見いだした。ヒドロペルオキシドが他の反応性水素と反応する能力を立体障害を介して妨害することによって、

特定の分枝レベルまたは分枝混合物が酸化レベルを低減させることができると出願人らは考えている。ただし、この考えに拘束されることを望むものではない。従って、酸化環境下で第三級水素の反応性を増大させるランダムな分枝は相殺される。このことは予想外のことであり、今まで知られていなかったことである。従って、出願人らは、700°F + 留分を分離して本明細書中に記載の生成物を得ることによって、これまで利用されてきたフィッシャー・トロプシュ基油と比較して優れた粘度指数および酸化安定性を有するフィッシャー・トロプシュ潤滑剤基油を製造した。

【0018】

上記の説明はフィッシャー・トロプシュワックスに関連したものであるが、当業者には、他の水素異性化ワックスもまた本発明の方法に利用できることは分かるであろう。

【0019】

本発明に利用しうる水素異性化ワックスは、石油ラフィネートを含めて、いくつかの任意の供給源に由来するものであってよい。フィッシャー・トロプシュ法から得られる合成ワックスを使用してもよいし、従来の炭化水素油の溶剤脱ろうまたは自己冷却脱ろうから回収されるワックスを使用してもよいし、あるいはこれらのワックスの混合物を使用してもよい。従来の炭化水素油を脱ろうすることによって得られるワックス（通常、スラックワックスと呼ばれる）を使用することも可能である。必要なことは、本明細書中に記載の特性を有する組成物が得られるように本発明に従ってワックスを処理することだけである。

【0020】

従来技術の方法によってワックスの水素異性化を行うことも可能であるが、典型的には、水素化用金属成分、通常、第IV族もしくは第VIII族の金属またはそれらの混合物を含有する触媒を用いて水素異性化を行う。この反応は、約500～750°F（好ましくは500～700°F）の温度、500～3000 ps i H₂（好ましくは、500～1500 ps i H₂）の圧力、1000～10,000 SCF/bblの水素ガス流量、および0.1～10 v/v/hr、好ましくは0.5～2 v/v/hrの範囲の空間速度の条件で行われる。本発明

において、本発明に利用しうるフィッシャー・トロプシュワックスを調製するための好ましい触媒は、コバルト触媒、好ましくはコバルト／レニウム触媒である。好ましくは、フィッシャー・トロプシュワックスは、これらの触媒を利用してスラリーリアクタ中で調製されるであろう。このような触媒については、文献中に明確な記載がなされている。このほか、水素異性化に利用される触媒は、好ましくは、シリカーアルミナ担体のようなアモルファス担体上に担持されたコバルト・モリブデンであろう。このような触媒についても、文献中の記載により周知である。

【0021】

水素異性化の後、油の安定化および残留芳香族分の除去を行うべく異性化物を水素化してもよい。次に、得られた生成物を潤滑剤カットおよび燃料カットに分別することができる。典型的には、潤滑剤カットは、約625°F～700°F以上の範囲で沸騰するであろう。本発明で利用されるのは潤滑剤留分またはカットであり、これは水素異性化炭化水素ワックスと呼ばれる。フィッシャー・トロプシュワックスの場合、700°F＋留分が典型的には使用されるであろう。

【0022】

本発明の方法において分別を行う際、所望の生成物の分枝度は、当業者に周知のNMR法を用いて容易に測定できる。例えば、熱拡散を選択する場合、熱拡散塔の各ポートからの流出物をモニタすることにより、どのポートから所望の生成物が得られるかを決定することができる。従って、必要なポートから所望の生成物を回収することができる。このほか、酸化誘導時間を測定するための当業者に周知の任意の方法を用いて生成物の酸化安定性を決定することができる。

【0023】

分子形状分離の後で回収された留分は、所望により、更なる処理に付してもよい。例えば、留分を脱ろうして完成ループを得ることも可能である。

【0024】

イソパラフィン基油の自由炭素指数(FCI)は、次のようにして決定することができる。まず、¹³C NMR(400メガヘルツ)を用いてイソパラフィンサンプル中のメチレン基のパーセントを測定し、得られたパーセントにAST

M試験法2502により求めたサンプルの平均炭素数の計算値を乗じ、次いで、これを100で割る。

【0025】

FCIは更に、400MHz分光計を用いる¹³C NMR分析に基づいて次のように説明される。C₉より大きい炭素数を有するノルマルパラフィンはいずれも、末端メチル炭素(α)、分子末端から2位、3位、および4位のメチレン(それぞれ、β、γ、およびδ)、ならびにその以外で主鎖に沿って共通の化学シフトを有する炭素原子(ε)に対応するわずか5個の非等価なNMR吸収を有する。α、β、γ、およびδの強度は等しく、εの強度は分子の長さに依存する。同様に、イソパラフィンの主鎖上の側枝は特有の化学シフトを有し、側鎖の存在により主鎖上の固定部位の第三級炭素(分枝点)で特有なシフトを生じる。更に、この分枝点から炭素3個以内の化学部位が影響を受けるため、特有な化学シフト(α'、β'、およびγ')を生じる。

【0026】

この場合、FCIは、ASTM法2502から計算されるように、基油の¹³C NMRスペクトル中の全炭素種から求められるεメチレンのパーセントを、100で割った値である。

【0027】

分離することにより本発明の基油を得ることのできるフィッシャー・トロプシュループ留分は、従来技術により調製される留分である。好ましくは、700°F留分が分離されるであろう。

【0028】

本発明の潤滑油には、フィッシャー・トロプシュワックスから誘導されかつ分枝状パラフィンの混合物を含有する潤滑基油が主要量で含まれる。該分枝状パラフィン、約C₂₀～約C₄₀の炭素鎖長、約280～562の分子量、約650°F～約1050°Fの沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンは4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数は少なくとも約3である。このほか、潤滑配合物には、当業者に周知の他の添加剤が副次量で含まれるであろう。

【0029】

本明細書中で使用する場合、主要量という用語は、組成物が主要量の特定の物質を有する場合、その量が組成物の50重量%を超えることを意味するものとする。副次量は、組成物の50%未満である。

【0030】

潤滑配合物中で利用される添加剤は、配合物に必要な特性を付与する物質である。添加剤のタイプとしては、粘度向上剤、他のVI向上剤、分散剤、酸化防止剤、腐食抑制剤、清浄剤、無灰分散剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、摩擦調整剤などが挙げられる。

【0031】

実質的に含むとは、少なくとも約50%含むことを意味する。

【0032】

以下の実施例は、単に例示を目的とするものであり、なんら制限を加えるものではない。

【0033】

実施例1

700°F +ワックスを高品質の液状輸送機関用燃料に50%変換するのに十分な水素変換条件下において、フィッシャー・トロプシュワックスのサンプルを水素異性化に付した。次に、得られた700°F +物質を700~950°Fに分別し、溶剤脱ろうした。その後、熱拡散により潤滑剤をカットに分別した。この実施例では、ポート1~10 (P1~P10) で10個の熱拡散カットを得た。酸化安定性を調べるために高圧示差走査熱量測定 (HPDSC) を用いてフィードストックおよびカットの評価を行った。カットの安定性は同じではなく、P4~P7のポートから得られたカットの範囲内で最大値を示した。P4~P7カットは、本明細書中に記載の分枝度を有するものであった。ポートP1、P2、P3、P8、P9、およびP10から得られた熱拡散カットは、酸化誘導時間 (OIT) を用いて測定した場合、著しく低い酸化安定性を有しており、所望の分枝度判定基準を満たしていなかった。

【0034】

また、従来の1515蒸留によって潤滑剤700-950°Fストリームをナローカットに分離し、これについてもHPDSCを用いて評価した。蒸留カットのOITは、改良された酸化安定性に対して、有益な蒸留温度または沸点が存在すること、従って、分子量依存性が存在することを示唆する傾向をまったく示さなかった。従って、優れた特定のカットを単離する上で、蒸留のような分離手法は有効でない。

【0035】

HPDSCは熱量測定法であり、これを用いて潤滑剤基油カットの測定を行い、誘導時間を決定することができる。OITは、等温で行われる実験に対して分単位で測定される。これらの実験は190℃～210℃の間で行った。各カットまたは潤滑剤基油サンプルを、酸化を抑制することが知られている一定量のアミン酸化防止剤とブレンドした。測定される誘導期には、アミン酸化防止剤が消費される分単位の時間が反映される。アミン酸化防止剤が消費される速度は、それが溶解されている流体の相対的な被酸化性に依存する。容易に酸化される炭化水素は、高レベルのヒドロペルオキシドおよび他の酸化生成物を生じる。アミン酸化防止剤は、アミンが消費されるまで、これらの成分から誘導されるラジカルを捕捉して自触媒反応の開始を防止する。流体が酸化され易いほど、アミン酸化防止剤が速く消費され、OITは短くなる。従って、長いOITを有する熱拡散カットは、より大きい酸化安定性を有する。

【0036】

実施例1の各サンプルを一定量のジオクチルジフェニルアミン酸化防止剤とブレンドした。酸化防止剤の濃度は、いずれの場合も、基油を基準にして0.5wt%であった。200psiのO₂下かつ一定の温度において開放アルミニウム皿中でサンプルの評価を行い、分単位の酸化誘導時間(OIT)で安定性を測定した。一定温度においてカットのOITが長いほど、潤滑剤熱拡散カットは安定である。170℃および180℃で各熱拡散カットの評価を行った。一定温度においてOITを比較することによって、相対的安定性を求める。カットの安定性は同じではなく、ポート2～6の間で増大を示し、その後、定常的に減少した。

【0037】

結果は表1に示されている。

【0038】

【表1】

ポート番号	HPDSC等温、℃	酸化誘導時間 (分)
1	170	21.0
1	180	14.4
2	170	32.4
2	180	14.8
3	170	25.2
3	180	15.1
4	170	37.4
4	180	20.7
5	170	34.6
5	180	19.0
6	170	32.8
6	180	16.0
7	170	25.1
7	180	13.3
8	170	16.4
8	180	10.1
9	170	15.6
9	180	10.0
10	170	15.3
10	180	10.5

【0039】

実施例1の水素異性化フィッシャー・トロプシュワックスのサンプルを熱拡散させて分析した。結果は表2に示されている。

【0040】

【表2】

ポート#	P3	P5	P7	P9
全アタッチメント	3. 46	3. 14	4. 19	3. 59
C-4～C-22に対するアタッチメント	1. 48	1. 54	1. 86	1. 62
メチルアタッチメント	2. 36	2. 21	2. 8	2. 35
メチルよりも長いアタッチメント	1. 1	0. 93	1. 39	1. 64
自由炭素指数	3. 99	3	2. 96	2. 35
末端炭素の数	0. 61	0. 4	0. 74	0. 9
ペンダント炭素の数	2. 94	3. 19	4. 58	4. 9
アタッチメントの平均長	1. 11	1	1. 1	1. 4
P=ポート				

【0041】

結果はカットの性質を示している。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年7月11日(2000. 7. 11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスから調製され、改良された酸化安定性を有し、かつ分枝状パラフィンの混合物を含んでなる潤滑剤基油であって、分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含有してなり、該分枝状パラフィンが、 $C_{20} \sim C_{40}$ の炭素鎖長、約280～562の分子量、 $650^{\circ}F \sim 1050^{\circ}F$ ($343 \sim 566^{\circ}C$)の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3であることを特徴とする潤滑剤基油。

【請求項2】 改良された酸化安定性を有する潤滑基油をフィッシャー・トロプシュワックスから製造するための方法であって、

(a) 水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの $700^{\circ}F + (371^{\circ}C +)$ 留分を分離して分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含んでなる組成物を生成する工程であって、該分枝状パラフィンが、 $C_{20} \sim C_{40}$ の炭素鎖長、約280～約562の分子量、 $650^{\circ}F \sim 1050^{\circ}F$ ($343 \sim 566^{\circ}C$)の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、工程と、

(b) 潤滑剤基油として使用するために工程(a)の該組成物を回収する工程と、
を含んでなる上記方法。

【請求項3】 過半量の基油を含んでなる配合された潤滑組成物であって、

該基油が、水素異性化されたフィッシャー・トロプシュワックスの700°F+(371℃+) 留分の留分のうちで分枝状パラフィンの混合物を含む留分を実質的に含有し、該分枝状パラフィンが、約C₂₀ ~約C₄₀ の炭素鎖長、280~562の分子量、650°F~1050°F(343~566℃)の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、潤滑組成物。

【請求項4】 前記アルキル分枝がメチル分枝である、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【請求項5】 HPDSCによって170℃で測定した場合、少なくとも20分の酸化安定性を有する、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【請求項6】 少なくとも120の粘度指数を有する、請求項1に記載の潤滑剤基油。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

より詳細には、本発明は、炭化水素ワックスから調製され、改良された酸化安定性を有し、かつ分枝状パラフィンの混合物を含んでなる潤滑剤基油であって、分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含有してなり、該分枝状パラフィンが、約C₂₀ ~約C₄₀ の炭素鎖長、280~562の分子量、約650°F~約1050°F(343~566℃)の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3であることを特徴とする上記潤滑剤基油を指向するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0009

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0009】

本発明はまた、改良された酸化安定性を有する潤滑基油を炭化水素ワックスから製造するための方法であって、

(a) 水素異性化された炭化水素ワックスの潤滑留分を分子形状に基づいて分離して分枝状パラフィンの混合物を少なくとも90%含んでなる留分を生成する工程であって、該分枝状パラフィンが、 $C_{20} \sim C_{40}$ の炭素鎖長、280～562の分子量、 $650^{\circ}F \sim 1050^{\circ}F$ ($343 \sim 566^{\circ}C$) の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのメチル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、工程と

(b) 潤滑剤基油として使用するために工程(a)の該留分を回収する工程と
を含んでなる上記方法を指向するものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0010】

本発明は更に、主要量の基油を含んでなる配合された潤滑組成物であって、該基油が、分枝状パラフィンの混合物を含む分別された水素異性化炭化水素ワックスを実質的に含有し、該分枝状パラフィンが、 $C_{20} \sim C_{40}$ の炭素鎖長、280～562の分子量、 $650^{\circ}F \sim 1050^{\circ}F$ ($343 \sim 566^{\circ}C$) の沸点範囲を有するパラフィンであり、更に、該分枝状パラフィンが4個までのアルキル分枝を含み、しかも該分枝状パラフィンの自由炭素指数が少なくとも約3である、上記潤滑組成物を指向するものである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10645/58 C1062/00		Int. Appl. No. PCT/US 99/17264
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C106		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 21788 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 19 June 1997 (1997-06-19) claims 1,2 page 2, line 17 -page 3, line 27 page 4, line 7 -page 5, line 7 table 3	1-4,6
A	EP 0 323 092 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 5 July 1989 (1989-07-05) claims 1,9	1-3,6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 November 1999		Date of mailing of the international search report 03/12/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 2911, D-69110 Heidelberg Tel. (+31-70) 540-6040, Tel. 31 651 650 00 Fax (+31-70) 540-6010		Authorized officer De Herdt, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Serial Application No.

PCT/US 99/17264

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9721788 A	19-06-1997	AU 1053597 A	03-07-1997
		CA 2237068 A	19-06-1997
		EP 0876446 A	11-11-1998
		NO 982629 A	08-06-1998
EP 0323092 A	05-07-1989	AU 2694588 A	22-06-1989
		CA 1310287 A	17-11-1992
		DE 3870429 A	27-05-1992
		JP 1301789 A	05-12-1989
		NO 885605 A	19-06-1989
		US 4943672 A	24-07-1990

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C I O N	20:02	C I O N	20:02
	20:04		20:04
	30:02		30:02
	30:10		30:10
	70:00		70:00
(72)発明者	ウィットテンブリック ロバート ジェイ		
	アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キ		
	ングウッド リバーチェイス トレイル		
	6018		
F タ-ム(参考)	4H104 BA02 EA02 EA03 EA04 EA21		
	JA01 LA01 LA05		